Chemie

Über die Synthese von Oxyphenanthrenderivaten, die in Brückenstellung substituiert sind

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Hans-Joachim Siegert
aus Breslau

Breslau 1938

Verlag Chemie G. M. B. H. Berlin
Märkische Druckanstalt W. Hentschel K.-G., Berlin N 65, Schützendorfer Str. 26

Referent: Professor Dr. Hückel.
Korreferent: Prof. Dr. Meyer.

Examen rigorosum: 23. 11. 1938.

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

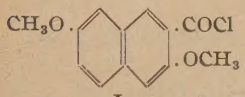
Veröffentlicht in den Berichten der Chemischen Gesellschaft Berlin
B. **71**, 2619 u. B. **71**, 2623 [1938].

432. Gerhardt Haberland und Hans-Joachim Siegert: Synthese des 5.6.7.8-Tetrahydro-5-oxo-3.9-dimethoxy-phenanthrens.

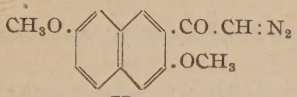
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. November 1938.)

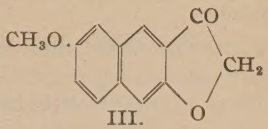
Im wesentlichen auf demselben Wege wie früher das 5.6.7.8-Tetrahydro-5-oxo-9-methoxy-phenanthren[1]) haben wir nun auch das entsprechende Phenanthrenketon mit zwei Methoxygruppen dargestellt. Wieder diente uns als Ausgangsmaterial die entsprechend substituierte Naphthoesäure, die 3.7-Dioxy-naphthoesäure[2]). Der Versuch, Diazomethan zum Aufbau einer Kohlenstoffkette zu verwenden, führte auch hier nicht zum Ziel. Das Säurechlorid der 3.7-Dimethoxy-naphthoesäure-(2) (I) lieferte zwar in guten Ausbeuten das Dimethoxynaphthyl-diazomethylketon (II); dieses Diazoketon reagierte aber bereits mit verd. Säuren unter Bildung des 6-Methoxy-naphtho-furanons-(3) (III). Die Verwendung des Acetobernsteinsäureesters führte uns zum Ziel. Es gelang uns in diesem Falle, das Kondensationsprodukt, den Dimethoxynaphthoyl-aceto-bernsteinsäure-ester (IV) in krystallisierter Form zu fassen. Beim Verseifen mit 10-proz. alkoholischer Natronlauge gab dieser reine α,α-Di-acyl-bernsteinsäure-ester fast quantitativ Dimethoxy-naphthoyl-propionsäure (V). Reduktion nach Clemmensen oder besser katalytische Hydrierung führte zur Dimethoxy-naphthyl-buttersäure (VI), die beim Ringschluß mit Phosphorpentoxyd das Dimethoxy-phenanthrenketon lieferte.



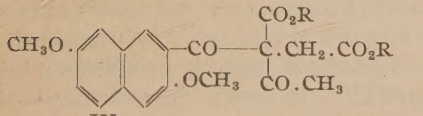
I.



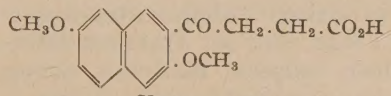
II.



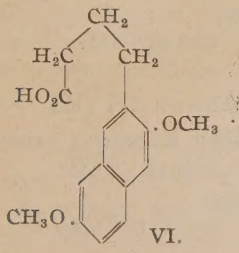
III.



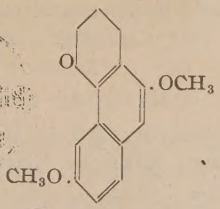
IV.



V.



VI.



VII.

Beschreibung der Versuche.

3.7-Dimethoxy-naphthoesäure-(2).

20 g techn. Dioxynaphthoesäure werden mit Dimethylsulfat und Natronlauge auf dem Wasserbad methyliert. Durch Zugabe von starker Natronlauge wird das Natriumsalz der Dimethoxy-naphthoesäure ab-

[1]) B. **71**, 470 [1938].

[2]) Für die freundliche Überlassung dieser Säure sagen wir dem Werk Höchst der I.-G. Farbenindustrie A.-G. unseren besten Dank.

geschieden. Wenn die Methylierung vollständig ist (Prüfung mit Diazobenzolsulfonsäure), löst man das Natriumsalz in 1.5 *l* heißem Wasser, klärt die Lösung mit Kohle und fällt mit verd. Salzsäure; bräunlichgelbe Nadeln, Schmp. 136—140°. Durch wiederholtes Umlösen aus verd. Methanol erhält man farblose Nadeln, Schmp. 140°. Ausb. 60%.

3.543 mg Sbst.: 8.71 mg CO_2, 1.73 mg H_2O.

$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67.2, H 5.2. Gef. C 67.0, H 5.45.

Der Methylester wird durch 2-stdg. Erhitzen mit Methanol und Schwefelsäure hergestellt. Aus Methanol farblose Blättchen, Schmp. 113°.

3.882 mg Sbst.: 9.71 mg CO_2, 1.88 mg H_2O.

$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. C 68.25, H 5.7. Gef. C 68.2, H 5.4.

3.7-Dimethoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid (I).

10.0 g Dimethoxy-naphthoesäure werden in 250 ccm Benzol mit 15 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbad in 15 Min. chloriert. Nach Abdampfen im Vak. wird der Rückstand in Äther gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich citronengelbe Nadeln ab, Schmp. 88—90°.

Dimethoxy-naphthoesäure-amid: 500 mg Säurechlorid werden in Äther gelöst und in 10 ccm konz. Ammoniak gegossen. Das ausfallende Amid wird abgesaugt, gewaschen und aus Methanol umgelöst. Farblose Nadeln, Schmp. 218°; die methylalkoholische Lösung fluoresciert violettblau.

4.014 mg Sbst.: 9.96 mg CO_2, 2.08 mg H_2O. — 8.516 mg Sbst.: 0.465 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N$. Ber. C 67.5, H 5.7, N 6.05. Gef. C 67.7, H 5.8, N 6.3.

3.7-Dimethoxy-2-diazoaceto-naphthalin (II).

In die ätherische Lösung von Dimethoxy-naphthoesäurechlorid wird in kleinen Anteilen überschüss. Diazomethan in Äther zugegeben. Nach 1 Stde. wird der Äther zur Hälfte verdampft, dann krystallisieren beim Abkühlen hellgelbe Blättchen, Schmp. 115°. In konz. Schwefelsäure mit intensiver rotvioletter Farbe löslich.

6.696 mg Sbst.: 0.625 ccm N (19.5°, 750 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 10.9. Gef. N 10.75.

6-Methoxy-naphtho-furanon-(3) (III).

1 g Diazoketon wird in 10 ccm heißem Eisessig gelöst; auf Zusatz von Wasser fallen gelbliche Blättchen aus, Schmp. 172°.

4.004 mg Sbst.: 10.67 mg CO_2, 1.53 mg H_2O.

$C_{13}H_{10}O_3$. Ber. C 72.9, H 4.7. Gef. C 72.7, H 4.3.

β-[3.7-Dimethoxy-naphthoyl-(2)]-propionsäure (V).

900 mg Natrium werden unter Toluol gekörnt; das Toluol wird abgegossen, Äther und 10 g Acetobernsteinsäure-ester werden zugegeben. Nach 5 Stdn. ist meist alles Natrium gelöst. Nun gießt man eine Lösung von 10 g Dimethoxy-naphthoesäurechlorid in Äther zu. Nach 12 Stdn. wird der Äther verdampft und der Rückstand in etwa 150 ccm Methanol gelöst. Hierbei bleiben wenig gelbe Krystalle ungelöst, die getrennt untersucht werden.

Die methylalkoholische Lösung wird mit 150 ccm 10-proz. Kalilauge versetzt und 5 Stdn. geschüttelt. Dann wird die Lösung mit verd. Salzsäure schwach angesäuert und im Vak. vom Methanol befreit. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure auf einen Gehalt von etwa 5% gebracht und 4 bis 5 Stdn. gekocht, darauf noch einmal alkalisch gemacht und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Bereits in der Wärme fallen die Natriumsalze der Dimethoxynaphthoyl-propionsäure und Dimethoxy-naphthoesäure aus. Sie werden nach dem Abkühlen abgesaugt und erneut in Wasser gelöst. Die meist etwas trübe Lösung wird zur Entfernung alkaliunlöslicher Teile ausgeäthert (Untersuchung des Ätherextraktes s. weiter unten).

Die geklärte alkalische Lösung wird nun vorsichtig angesäuert; bei schwachem Ansäuern, p_H 7, fällt Dimethoxynaphthoesäure, bei stärkerem p_H, etwa 4, fällt die Dimethoxynaphthoyl-propionsäure aus. Aus Methanol hellgelbe Nadeln, Schmp. 170°; gibt mit konz. Schwefelsäure tiefrote Färbung. Ausb. wechselnd 10—60%.

3.934 mg Sbst.: 9.65 mg CO_2, 1.96 mg H_2O.

$C_{16}H_{16}O_5$. Ber. C 66.7, H 5.55. Gef. C 66.9, H 5.6.

Der Methylester wird durch 2-stdg. Erhitzen mit Methanol und Schwefelsäure hergestellt. Aus Methanol hellgelbe Nadeln, Schmp. 107°.

5.140 mg Sbst.: 12.775 mg CO_2, 2.770 mg H_2O.

$C_{17}H_{18}O_5$. Ber. C 67.6, H 6.0. Gef. C 67.8, H 6.0.

α-[3.7-Dimethoxy-naphthoyl-(2)]-α-acetyl-bernsteinsäure-ester (IV).

Der beim Auflösen des Kondensationsproduktes aus Dimethoxy-naphthoesäurechlorid und Natrium-acetobernsteinsäure-ester unlöslich gebliebene Rest wird im Extraktor 4 Stdn. mit Methanol extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man beim Abkühlen feine Kryställchen, die aus Methanol umgelöst werden; farblose Prismen, Schmp. 120°. Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure violett. Die methylalkohol. Lösung zeigt grüne Fluorescenz.

4.729 mg Sbst.: 11.115 mg CO_2, 2.61 mg H_2O.

$C_{23}H_{26}O_8$. Ber. C 64.2, H 6.0. Gef. C 64.1, H 6.1.

Beim Verseifen mit 10-proz. alkohol. Natronlauge entsteht fast die theoretische Menge Dimethoxynaphthoyl-propionsäure, Schmp. 170°. Dimethoxy-naphthoesäure kannten wir unter den Spaltprodukten des reinen Esters nicht nachweisen.

3.7-Dimethoxy-naphthoesäure-(2)-anhydrid.

Die aus obigem Versuch auch bei längerem Extrahieren unlöslich gebliebenen Krystalle werden aus Benzol umgelöst; citronengelbe, hexagonale Blättchen, Schmp. 189°, unlöslich in Laugen, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

4.348 mg Sbst.: 11.176 mg CO_2, 1.881 mg H_2O.

$C_{26}H_{22}O_7$. Ber. C 69.9, H 4.9. Gef. C 70.1, H 4.85.

Durch 1-stdg. Kochen mit 20-proz. Natronlauge erhält man quantitativ Dimethoxy-naphthoesäure. Schmp. 140°.

3.7-Dimethoxynaphthyl-2-methyl-keton.

Den Ätherextrakt, der nach dem Verseifen des rohen Kondensationsproduktes aus Dimethoxynaphthoesäurechlorid und Natrium-acetobernstein-

säure-ester aus der alkalischen Lösung erhalten wird, dampft man ein. Durch mehrfaches Umlösen aus Methanol erhält man hellgelbe Leisten, Schmp. 94°; konz. Schwefelsäure löst gelb.

5.387 mg Sbst.: 14.385 mg CO_2, 2.930 mg H_2O.

$C_{14}H_{14}O_3$. Ber. C 73.0, H 6.1. Gef. C 72.8, H 6.05.

2.4-Dinitrophenylhydrazon, nach Umlösen aus Toluol orangerote Nadeln, Schmp. 209°.

4.160 mg Sbst.: 0.505 ccm N (22.5°, 755 mm).

$C_{20}H_{18}O_6N_4$. Ber. N 13.65. Gef. N 13.9.

Wir führen die Bildung dieses Ketons auf einen geringen Gehalt unseres Aceto-bernsteinsäure-esters an Acetessigester zurück.

γ-[3.7-Dimethoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure (VI).

5 g Ketosäure V werden zusammen mit 2 g Pd-Kohle-Katalysator (10% Pd) in eine Schüttelente gebracht und mit 75 ccm Isopropylalkohol und 1 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach 65 Stdn. ist die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Man saugt vom Katalysator ab und löst aus verd. Methanol um: farblose Leisten, Schmp 157°; konz. Schwefelsäure löst gelbrot. Das Natriumsalz ist in 2-*n*. Natronlauge sehr schwer löslich.

4.208 mg Sbst.: 10.80 mg CO_2, 2.40 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}O_4$. Ber. C 70.0, H 6.6. Gef. C 70.0, H 6.4.

Der Methylester wird wie üblich durch Kochen mit Methanol und Schwefelsäure hergestellt. Aus Methanol farblose Blättchen, Schmp. 89°.

4.112 mg Sbst.: 10.71 mg CO_2, 2.45 mg H_2O.

$C_{17}H_{20}O_4$. Ber. C 70.8, H 6.9. Gef. C 71.0, H 6.7.

5.6.7.8-Tetrahydro-5-oxo-3.9-dimethoxy-phenanthren (VII).

500 mg Dimethoxynaphthyl-buttersäure werden in 15 ccm Benzol gelöst, mit 5 g Phosphorpentoxyd versetzt und 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird gekühlt, das überschüss. Pentoxyd durch Eiswasser und etwas Natronlauge zersetzt und ausgeäthert. Der Äther wird mehrfach mit verd. Sodalösung ausgewaschen, getrocknet und verdampft. Nach Umlösen aus Methanol farblose Leisten, Schmp. 89°. Konz. Schwefelsäure löst orangerot, die alkohol. Lösung fluoresciert grün. Ausb. 30%.

5.203 mg Sbst.: 14.315 mg CO_2, 2.97 mg H_2O. — 1.522 mg Sbst.: 3.45 ccm $n/_{50}$-$Na_2S_2O_3$.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 75.0, H 6.2, OCH_3 23.4. Gef. C 75.0, H 6.3, OCH_3 23.3.

Das Oxim krystallisiert aus verd. Methanol in farblosen Leisten, Schmp. 162°. In konz. Schwefelsäure gelb löslich, nach einiger Zeit geht die Farbe in ein tiefes Smaragdgrün über.

4.038 mg Sbst.: 10.52 mg CO_2, 2.20 mg H_2O. — 8.102 mg Sbst.: 0.370 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$. Ber. C 70.8, H 6.3, N 5.2. Gef. C 71.0, H 6.1, N 5.2.

Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon ist in Benzin, Benzol, Methanol leicht löslich. Aus verd. Methanol orangerote Nadeln, Schmp. 102°.

5.183 mg Sbst.: 11.425 mg CO_2, 2.140 mg H_2O. — 2.522 mg Sbst.: 0.281 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{22}H_{20}O_6N_4$. Ber. C 60.5, H 4.6, N 12.8. Gef. C 60.1, H 4.6, N 12.8.

433. Gerhardt Haberland, Günther Kleinert und Hans-Joachim Siegert: Über die Gewinnung von Aminen aus partiell hydrierten Phenanthrolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. November 1938.)

Nachdem die Gewinnung der Oxy-phenanthren-ketone bzw. ihrer Methyläther[1]) sichergestellt war, interessierte uns der Ersatz der Oxygruppen durch Aminogruppen.

Zuvor sollte aber versucht werden, ob diese Phenanthrole sich auf anderen Wegen nicht leichter gewinnen ließen. Zu diesem Zweck führten wir das 3-Methoxy-2-diazoaceto-naphthalin (I)[1]) nach der Methode von F. Arndt und B. Eistert[2]) in die 3-Methoxy-naphthyl-essigsäure (II) über. Da diese Umwandlung aber nur mit schlechten Ausbeuten gelang, konnte dieser Weg nicht weiter verfolgt werden.

Nun führten wir die Robinsonsche Ketosäure-Synthese[3]) mit der β-Oxy-naphthoesäure selbst durch und konnten so die gesuchte β-[3-Oxy-naphthoyl-(2)]-propionsäure (III) erhalten, aus der sich durch Reduktion die γ-[3-Oxy-naphthyl-(2)]-buttersäure (IV) und daraus das 5-Oxo-tetrahydro-phenanthrol-(9) (V) gewinnen ließen. Dieser typische Synthesegang läßt sich also auch mit einer Säure mit freier Oxygruppe durchführen; die Ausbeuten sind aber besser, wenn die Oxygruppe durch Methylierung geschützt ist.

Weiter kondensierten wir das Chlorid der 3-Chlor-naphthoesäure-(2)[4]) mit Aceto-bernsteinsäure-ester, um ein in 9-Stellung chloriertes Phenanthrenderivat zu erhalten. Bei der Verseifung des Kondensationsproduktes durch 4-proz. Kalilauge wurde jedoch auch das Chloratom durch die Hydroxylgruppe ersetzt.

Auch in der Reihe der 3.7-Dioxy-naphthoesäure-(2) brachte ein Versuch über die Diacetoxy-naphthoesäure (VI) und das entsprechende Diazoketon VII keine Fortschritte. Zweckmäßig stellt man also zuerst das 3.9-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthron-(5)[1]) dar und entmethyliert. Dabei wird unter normalen Bedingungen nur eine Äthergruppe aufgespalten. Aus Substanzmangel konnten wir einen Beweis, welche der beiden Äthergruppen aufgespalten wird, nicht führen. Wir nehmen jedoch unter allem Vorbehalt an, daß die 9-ständige Äthergruppe die reaktionsfähigere ist und teilen dem durch Entmethylierung entstehenden Oxyketon die Formel des 3-Methoxy-9-oxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthrons-(5), (VIII) zu.

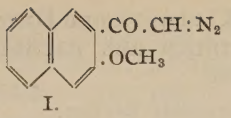
Der Ersatz der 9-ständigen Oxygruppen durch Aminogruppen gelang mit sehr geringen Ausbeuten nach Bucherer durch Erhitzen mit Ammoniak und Ammonsulfit unter Druck. Wesentlich bessere Ausbeuten erhält man beim Erhitzen der Phenanthrole mit Ammoniumchlorid, Natriumacetat und Eisessig im Bombenrohr auf 210—215°. Die Temperatur muß ziemlich genau innegehalten werden; höhere Temperaturen führen zu starker Verkohlung.

---

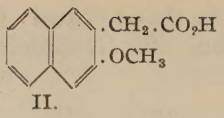
[1]) G. Haberland u. G. Kleinert, B. **71**, 470 [1938]; G. Haberland u. H.-J. Siegert, B. **71**, 2619 [1938]. [2]) B. **68**, 200 [1935].

[3]) G. M. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1930**, 745.

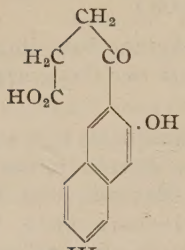
[4]) E. Strohbach, B. **34**, 4158 [1901].



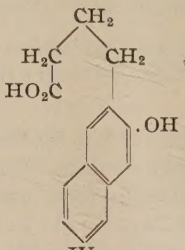
I.



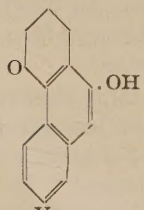
II.



III.



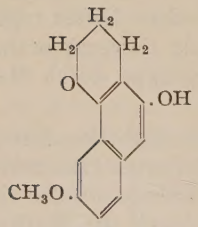
IV.



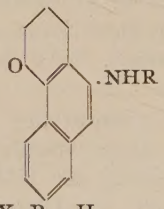
V.

VI.

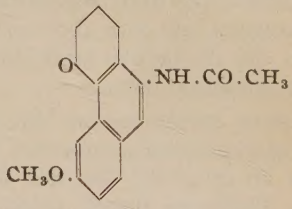
VII.



VIII.



IX. R = H
X. R = CO.CH3



XI.

Beschreibung der Versuche.

3-Methoxy-naphthyl-essigsäure-(2) (II).

10 g 3-Methoxy-2-diazoaceto-naphthalin (I) werden in 150 ccm Methanol gelöst und mit einer Aufschlämmung von Silberoxyd in Methanol versetzt (10 ccm 10-proz. Silbernitratlösung werden mit Natronlauge gefällt, das Oxyd wird abgesaugt, gewaschen und etwas trocken gesaugt). Das Gemisch wird auf dem Wasserbade erwärmt, wobei alsbald Stickstoffentwicklung und Bildung eines Silberspiegels einsetzen. Nach 1-stdg. Sieden wird Tierkohle zugegeben und filtriert. Die klare Lösung wird nun mit Natronlauge versetzt und 1 Stde. gekocht.

Bei vorsichtigem Ansäuern fallen zuerst die Verunreinigungen, dann die Säure selbst aus. Nach Destillation (Sdp.$_1$ 210°) und Umlösen aus Methanol hellgelbe Drusen, Schmp. 183°. Ausb. 30% d. Theorie.

4.146 mg Sbst.: 11.01 mg CO_2, 1.91 mg H_2O.

$C_{13}H_{13}O_3$. Ber. C 72.2, H 5.6. Gef. C 72.4, H 5.2.

β-[3-Oxy-naphthoyl-(2)]-propionsäure (III).

4.5 g β-Oxy-naphthoesäure werden in 80 ccm trocknem Benzol suspendiert und mit 10 ccm Thionylchlorid 90 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Benzol wird bei vermindertem Druck verdampft und das über-

schüss. Thionylchlorid durch mehrfaches Abdampfen mit frischem Benzol und Äther entfernt. Das zurückbleibende Säurechlorid wird in Äther gelöst und unter Kühlung mit einer ätherischen Lösung von Natrium-aceto-bernsteinsäure-ester (0.45 g Natrium auf 5.5 g Ester) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach 12 Stdn. wie üblich aufgearbeitet. Beim Ansäuern fällt zuerst die Ketosäure aus, bei stärkerem Ansäuern die β-Oxy-naphthoesäure. Die Ketosäure krystallisiert aus Äther oder Methanol in gelblichen Blättchen, Schmp. 200°.

3.649 mg Sbst.: 9.20 mg CO_2, 1.55 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. C 68.8, H 4.9. Gef. C 68.8, H 4.7.

Der Methylester entsteht bei 1-stdg. Erhitzen mit Methanol und Schwefelsäure (9:1). Aus Methanol gelbe Spieße, Schmp. 104°. Mit konz. Schwefelsäure gibt er schöne Rotfärbung.

4.176 mg Sbst.: 10.74 mg CO_2, 1.98 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}O_4$. Ber. C 69.8, H 5.45. Gef. C 70.1, H 5.3.

γ-[3-Oxy-naphthyl-(2)]-buttersäure (IV).

5 g Zinkspäne, 0.5 g Quecksilberchlorid, 0.25 ccm konz. Salzsäure, 7.5 ccm Wasser werden zur Amalgamierung 5 Min. geschüttelt. Die Flüssigkeit wird abgegossen, und 4 ccm Wasser, 9 ccm konz. Salzsäure, 5 ccm Toluol und 2.5 g Ketosäure IV werden nacheinander zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, und alle 6 Stdn. werden je 5 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Dann wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach Umlösen aus Methanol farblose Drusen, Schmp. 133°. Ziemlich schwer löslich in Äther; konz. Schwefelsäure gibt Gelbfärbung.

3.995 mg Sbst.: 10.70 mg CO_2, 2.16 mg H_2O.

$C_{14}H_{14}O_3$. Ber. C 73.0, H 6.1. Gef. C 73.1, H 6.1.

5.6.7.8-Tetrahydro-5-oxy-phenanthron-(9) (V).

1 g γ-[3-Oxy-naphthyl-(2)]-buttersäure (V) wird in 40 ccm trocknem Benzol gelöst und mit 10 g Phosphorpentoxyd 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird mit Eiswasser und einigen ccm verd. Natronlauge zersetzt, angesäuert und ausgeäthert. Nach Umlösen aus Methanol farblose Blättchen, Schmp. 226°. Ausb. 30% d. Theorie[1]).

3.7-Diacetoxy-naphthoesäure-(2) (VI).

5 g Dioxynaphthoesäure werden in 15 ccm Essigsäure-anhydrid warm gelöst und 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Diese Lösung wird dann in 1 *l* Wasser von 80° gelöst. Die bei langsamem Abkühlen ausfallenden hellgelben Krystalle werden aus Methanol umgelöst. Farblose Nadeln, Schmp. 178°.

4.113 mg Sbst.: 9.43 mg CO_2, 1.50 mg H_2O.

$C_{15}H_{12}O_6$. Ber. C 62.5, H 4.2. Gef. C 62.5, H 4.1.

3.7-Diacetoxy-2-diazoaceto-naphthalin (VII).

2.5 g Diacetoxy-naphthoesäure werden mit Thionylchlorid chloriert. Nach Verdampfen des überschüss. Thionylchlorids wird das Säurechlorid in Äther gelöst; dazu gibt man jetzt in kleinen Anteilen überschüss.

Diazomethan in Äther. Man läßt 1 Stde. stehen und kühlt dann stark ab. Hellgelbe Blättchen, Schmp. 157°; Ausb. 80% d. Theorie.

2.940 mg Sbst.: 6.67 mg CO_2, 1.06 mg H_2O. — 7.572 mg Sbst.: 0.582 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{16}H_{12}O_5N_2$. Ber. C 61.5, H 3.8, N 9.0. Gef. C 61.8, H 4.0, N 8.8.

3-Methoxy-9-oxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthron-(5) (VIII).

500 mg Dimethoxy-phenanthrenketon[1]) werden in 5 ccm Eisessig gelöst, mit 7.5 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Aus der Ätherlösung holt man das Oxyketon mit verd. Natronlauge heraus und fällt es aus der alkalischen Lösung mit verd. Salzsäure; citronengelbe Nadeln, Schmp. 218°. Konz. Schwefelsäure löst gelbrot.

4.489 mg Sbst. 12.200 mg CO_2, 2.370 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.35, H 5.8. Gef. C 74.2, H 5.9.

9-Acetamino-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthron-(5) (X).

1 g Phenanthrol V wird mit 10 g Natriumacetat, 10 g Ammoniumchlorid und 15 ccm Eisessig gut vermischt und im Bombenrohr auf 210° bis 215° erhitzt. Das dunkle Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser versetzt und sauer ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wird der gelbe krystalline Rückstand aus Benzol + Benzin und aus verd. Methanol umgelöst. Gelbe Drusen, Schmp. 240°. Konz. Schwefelsäure gibt Rotfärbung, die bald grüne Fluorescenz annimmt. Ausb. 30% d. Theorie.

3.906 mg Sbst.: 0.180 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. N 5.5. Gef. N 5.3.

9-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthron-(5) (IX).

Die rohe Acetylverbindung wird 2 Stdn. auf dem Wasserbade mit 20-proz. Salzsäure erwärmt; aus der filtrierten Lösung wird die Base mit Natronlauge gefällt und in Äther aufgenommen. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein gelber öliger Rückstand, der bald krystallin wird. Aus wäßr. Methanol erhält man kleine gelbe Rhomboeder, Schmp. 133°. Konz. Schwefelsäure gibt gelbgrüne Färbung und Fluorescenz.

2.827 mg Sbst.: 0.159 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{14}H_{13}ON$. Ber. C 79.5, H 6.2, N 6.6. Gef. N 6.5.

Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon wird durch Erhitzen der methylalkohol. Lösung der Ketobase mit einigen ccm Dinitrophenylhydrazon-Lösung hergestellt. Aus Methanol rote Kryställchen, Schmp. 230—235° (Zers.). Konz. Schwefelsäure gibt Grünfärbung.

3.185 mg Sbst.: 0.495 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{20}H_{17}O_4N_5$. Ber. N 17.9. Gef. N 17.8.

3-Methoxy-9-acetamino-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthron-(5) (XI).

300 mg Oxyketon VIII werden mit 5 g Ammoniumchlorid, 5 g Natriumacetat und 7.5 ccm Eisessig im Bombenrohr 8—9 Stdn. auf 210—215° erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die Ätherlösung neutral gewaschen und getrocknet. Nach mehrfachem Umlösen aus Äther gelbe Nadeln, Schmp. 175°.

5.017 mg Sbst.: 13.205 mg CO_2, 2.840 mg H_2O. — 3.095 mg Sbst.: 0.138 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{17}H_{17}O_3N$. Ber. C 72.05, H 6.00, N 4.95. Gef. C 71.75, H 6.3, N 5.2.

Lebenslauf.

Am 10. 3. 10 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Georg Siegert und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Oppenheim, zu Breslau geboren. Vom April 1916 bis März 1930 besuchte ich das Johannes-Gymnasium Breslau, wo ich auch mein Abitur machte. Meine Praktikantenzeit absolvierte ich in der St. Hubertus-Apotheke, mein Apotheker-Vorexamen bestand ich im März 1932. Nach einjähriger Assistentenzeit studierte ich von April 1933 bis März 1935 in Breslau, machte am 12. 4. 1935 mein Staatsexamen als Apotheker, ging ein Jahr in die Praxis, um mich ab Mai 1936 dem Studium der Chemie zu widmen. Das 2. Verbandsexamen als Chemiker bestand ich am 4. 5. 1937, die bald darauf begonnene Doktorarbeit beendete ich im September 1938. Ich bin Mitglied der NSDAP. und des NSKK.